



REC'D 16 AUG 2000

PCT/FR00/01827

03 JUL. 2000

## BREVET D'INVENTION

EJK

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ  
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

## SIEGE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

N° 55-1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Reserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 1 JUIL 1999  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9908473  
DEPARTEMENT DE DÉPÔT 75 INPI PARIS  
DATE DE DÉPÔT 04 JUIL 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

BREVATOME  
3, rue du Docteur Lancereaux  
75008 PARIS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire  
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen  
☐ demande initiale ☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent 7068 du  
références du correspondant B 13307.3/PA  
12.06.98 01 53 83 94 00  
DD 1927

12.06.98

date

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PLASMA A LA RESONANCE CYCLOTRON  
ELECTRONIQUE DE COUCHES DE TISSUS DE NANOFIBRES DE CARBONE ET  
COUCHES DE TISSUS AINSI OBTENUS.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE  
Etablissement public de Caractère Scientifique,  
Technique et Industriel

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

31,33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème

Pays

France

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
(nom et qualité du signataire)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRES ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

P. AUDIER  
422-5/S00



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

### DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

B 13307.3/PA

### N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99. 08473 du 01.07.1999

### TITRE DE L'INVENTION :

**PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PLASMA A LA RESONANCE CYCLOTRON  
ELECTRONIQUE DE COUCHES DE TISSUS DE NANOFIBRES DE CARBONE ET  
COUCHES DE TISSUS AINSI OBTENUS.**

### LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**P. RICHARD  
c/o BREVATOME  
03 rue DU Docteur Lancereaux  
75008 PARIS**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**DELAUNAY Marc**

**17, allée des Eyminées  
38240 MEYLAN**

**SEMERIA Marie-Noëlle**

**Rochetière  
38250 ST NIZIER DU MOUCHEROTTE.**

**FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

**PARIS LE 20 JUILLET 1999**

**P. RICHARD  
422-5/S002**

PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PLASMA  
A LA RESONANCE CYCLOTRON ELECTRONIQUE  
DE COUCHES DE TISSUS DE NANOFIBRES DE CARBONE  
ET COUCHES DE TISSUS AINSI OBTENUS

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne un procédé ainsi qu'un dispositif de dépôt par plasma à la résonance  
10 cyclotron électronique de couches de tissus de nanofibres de carbone.

L'invention concerne, en outre, les couches de tissus ainsi obtenus.

Le domaine technique de la demande peut être  
15 défini de manière générale, comme celui du dépôt de couches de carbone sur un substrat.

De telles couches sont notamment les couches de carbone émettrices d'électrons, mais on a également cherché à développer des procédés visant à synthétiser  
20 des couches de diamant et mettre à profit les propriétés mécaniques, optiques et électriques du diamant à des températures comprises généralement entre 400°C et 1 000°C, ou afin de réaliser des couches de carbone de type DLC (« Diamond Like Carbon » en  
25 anglais), généralement à basse température (20 à 400°C) et à fort taux de liaisons C-C  $sp_3$ , en particulier pour leurs propriétés mécaniques.

De telles couches sont principalement amorphes.

On s'intéresse plus précisément, dans la présente  
30 demande, à la préparation de couches de carbone formées de nanotubes ou de nanofibres.

Dans le tableau I, situé à la fin de la description, sont présentés différents dispositifs et procédés de dépôts sous vide de couches de carbone utilisés notamment pour le dépôt de carbone émissif.

5 Ce tableau met en évidence deux catégories de procédés de dépôts différents.

Il s'agit tout d'abord des procédés de dépôt chimique en phase vapeur CVD (« Chemical Vapour Deposition » en anglais), dans lesquels un gaz de  
10 molécules organiques (souvent du méthane) est introduit en mélange, avec ou sans hydrogène, dans un dispositif permettant de rompre les liaisons C-C, C-H et H-H par impact électronique avec, par exemple, l'utilisation d'un filament chaud, l'introduction d'une puissance  
15 micro-onde, l'utilisation d'une polarisation radiofréquence (RF) ou l'utilisation d'une résonance cyclotron électronique (RCE).

Suivant le dispositif utilisé, la pression de fonctionnement est forte (filament, micro-ondes,  
20 radiofréquence) ou faible (RCE, RF). Il en résulte une dissociation et une ionisation des particules d'autant plus importante que la pression est faible. L'énergie à fournir pour réaliser la réaction de transformation du gaz en solide est fortement diminuée par les ruptures  
25 de liaisons covalentes (par exemple  $\text{CH}_4$ ) des molécules organiques.

Il est ainsi possible d'obtenir des structures cristallisées de type graphite ou diamant, à des températures de substrat plus faibles (par exemple  
30  $400^\circ\text{C}$  au lieu de  $800^\circ\text{C}$ ). La polarisation du substrat permet également de favoriser la cristallisation à plus

basse température permettant l'utilisation d'une plus grande variété de substrats.

La seconde catégorie des procédés de dépôts regroupe les procédés, dits de dépôts physiques en phase vapeur, PVD (« Physical Vapour Deposition » en anglais), mettant en jeu un dépôt direct d'atomes ou d'ions de carbone, qui peut être effectué par pulvérisation d'une cible de graphite, par arc, par ablation laser, par faisceau d'ions ou par évaporation.

La qualité et la structure des couches dépendent essentiellement de l'énergie des ions ou des atomes de carbone incidents pour une température donnée.

Dans le cas de la préparation de couches de nanotubes ou nanofibres de carbone, qui nous préoccupe plus particulièrement, dans le cadre de la présente demande, on utilise également les procédés PVD et CVD, déjà décrits plus haut.

Ainsi, les documents [18] et [19] sont-ils relatifs à des procédés de production de nanotubes de carbone par des procédés PVD avec un apport direct en atomes de carbone  $C^0$  par ablation laser ou arc électrique. Le document [18], décrit, plus précisément, un procédé de préparation de nanotubes de carbone utilisant une évaporation par arc entre deux électrodes de graphite dans l'hélium à haute pression (50 - 1 520 torrs). Des mélanges binaires de métaux du groupe du platine, tels que le rhodium et le platine sont utilisés comme catalyseurs.

Le document [19] a pour objet la synthèse de structures en carbone de type tubes ayant la forme d'épingles par évaporation par décharge à l'arc avec

une électrode en carbone dans une enceinte remplie d'argon à 100 torrs.

Les nanotubes ou nanofibres peuvent également être préparés par des procédés CVD avec une déshydrogénation catalytique de molécules organiques, telles que l'acétylène ou le méthane.

Le dispositif utilisé peut mettre en œuvre des filaments chauds, un système radiofréquence ou l'injection de micro-ondes à haute pression qui génère de l'hydrogène atomique et des radicaux ou ions, tels que  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^\circ$ ,  $\text{CH}^\circ$ , ...

Toutefois, il est à noter que la réalisation d'architectures véritables organisées de nanofibres ou nanotubes de carbone et non de dépôts aléatoires et désorganisés de ceux-ci a été exploré jusqu'à présent.

Ainsi, le document [15] décrit-il la synthèse de nanotubes de carbone alignés utilisant un procédé basé sur le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (« Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » en anglais) de carbone issu de la décomposition de l'acétylène d'un mélange gazeux acétylène-azote, le dépôt étant catalysé par des microparticules de fer emprisonnées dans la silice poreuse formant substrat.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage montrent que les nanotubes sont sensiblement perpendiculaires à la surface de la silice et forment des rangées de tubes isolés d'environ 50 micromètres de long et espacés d'environ 100 nanomètres.

Le document [16] décrit également la croissance de nanotubes de carbone orientés sur des substrats de

nickel monocristallins et polycristallins par le procédé PECVD, en utilisant un filament chaud. Les nanotubes de carbone ont des diamètres de 10 à 500 nm et une longueur de 0,1 à 50 micromètres. De l'acétylène  
5 est utilisé comme source de carbone et de l'ammoniac est utilisé comme gaz de dilution et pour la catalyse.

Le document [17] est relatif à la croissance de films de nanotubes de carbone sur des substrats en silicium par CVD, à partir d'un mélange  
10 méthane-hydrogène, utilisant un plasma micro-ondes à une température de substrat de 900 à 1 000°C. Du fer ou du nickel est déposé, au préalable, sur le substrat pour servir de germe catalytique pour la croissance des nanotubes.

15 Tous les procédés, décrits ci-dessus, ne permettent pas de réaliser des architectures organisées de nanofibres ou nanotubes de carbone avec des liaisons fortes entre les tubes pour former une toile d'araignée (structure 2D).

20 On a vu que des alignements de nanofibres ou nanotubes pouvaient certes être obtenus, mais [15] [16] que, sans précautions particulières, les nanotubes de carbone se développaient [17] souvent de manière aléatoire, désorganisée, sous la forme d'amas de  
25 filaments ou de hérissons sans liaison C-C entre les tubes (structure 1D).

Si des tentatives, visant à améliorer des interconnexions, ont été effectuées [18] par l'ajout de nanograins de catalyseur, on obtient dans ce cas de  
30 nouveau qu'une architecture désordonnée et aléatoire sans liaison forte C-C entre les tubes.

En outre, aucun des procédés décrits ci-dessus ne permet de préparer des couches de nanotubes, et qui plus est, des architectures organisées de nanofibres ou nanotubes de carbone, telles que des tissus de nanofibres ou des nanotubes directement à partir de  
5 molécules organiques et sans catalyseur.

Enfin, aucun procédé n'autorise le dépôt de nanofibres ou de nanotubes sur une grande surface, c'est-à-dire généralement supérieure ou égale à 1 m<sup>2</sup>.

10 Il existe donc un besoin pour un procédé de dépôt de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone, ne nécessitant pas de catalyseur, qui permette le dépôt de telles nano-architectures sur de grandes surfaces, à une température relativement basse.

15 Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé de dépôt de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone qui réponde, entre autres, à l'ensemble des besoins mentionnés ci-dessus.

Le but de la présente invention est encore de  
20 fournir un procédé de dépôt de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone, qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations, et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

25 Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention, par un procédé de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique d'un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone, sur un substrat, en l'absence de catalyseur, par injection  
30 d'une puissance micro-ondes dans une chambre de dépôt comprenant une structure magnétique à miroir magnétique

fortement déséquilibré, et au moins une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat, moyennant quoi on provoque, sous une pression  
5 inférieure à  $10^{-4}$  mbar, l'ionisation et/ou la dissociation d'un gaz contenant du carbone dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt, en produisant ainsi des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat, qui est chauffé.

10 De manière plus précise, ledit procédé comprend les étapes suivantes :

- chauffage du substrat ;
- établissement d'une pression inférieure ou égale à  $10^{-4}$  mbar, de gaz contenant du carbone ;
- 15 - injection de la puissance micro-ondes, et création du plasma à partir dudit gaz contenant du carbone, pour une valeur au champ magnétique correspondant à la résonance cyclotron électronique ;
- création d'une différence de potentiel entre le  
20 plasma et le substrat ;
- dissociation et/ou ionisation des molécules dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt ;
- dépôt des espèces formées sur ledit substrat  
25 pour obtenir un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone.

Dans une forme de réalisation avantageuse du procédé selon l'invention, les étapes sont réalisées simultanément.

30 Le procédé selon l'invention se situe en fait entre les deux procédés extrêmes, d'une part, de dépôt

physique en phase vapeur (PVD) et, d'autre part, de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et constitue un excellent compromis de ces deux techniques, sans en présenter aucun des inconvénients.

5 Le procédé selon l'invention répond aux besoins mentionnés ci-dessus et résout les problèmes des procédés de l'art antérieur, en particulier, contrairement aux procédés de dépôt de nanofibres ou nanotubes de l'art antérieur, le procédé selon  
10 l'invention qui met en œuvre un plasma RCE particulier permet de réaliser des dépôts sur de très grandes surfaces supérieures, par exemple, à 1 m<sup>2</sup>.

Dans le procédé de l'invention, on utilise, tout d'abord, une source de plasma RCE particulière, qui est  
15 une source confinente, à cause de la mise en œuvre d'une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré.

D'autre part, la zone de résonance cyclotron électronique RCE, au contraire de la plupart des  
20 procédés à plasma RCE [20], se trouve, selon l'invention, à l'intérieur même de la chambre de dépôt, face au substrat, et est ainsi intégrée à celle-ci, il n'y a donc pas de séparation entre la chambre de réaction du plasma RCE et la chambre de dépôt.

25 Ensuite, dans le procédé de l'invention, ladite source de plasma RCE, particulière et confinente, est mise en œuvre à très basse pression, généralement inférieure à 10<sup>-4</sup> mbar.

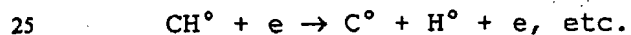
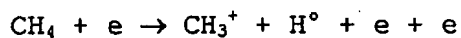
C'est essentiellement la combinaison de cette  
30 source de plasma RCE particulière et confinente avec cette très basse pression qui permet, selon

l'invention, de dissocier fortement les molécules organiques pour obtenir des couches formées de tissus de nanofibres ou nanotubes de carbone, ou réseaux de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectées, comme dans une toile d'araignée.

Le plasma RCE créé selon l'invention, est un plasma stationnaire, stable, qui une fois installé, persiste et se stabilise. On obtient une dissociation complète des molécules allant jusqu'au terme des dissociations possible, par exemple, le méthane pourra se dissocier jusqu'à donner des espèces  $C^\circ$ .

Plus précisément, on peut dire que c'est la durée de vie des particules du plasma qui augmente et non la durée de vie du plasma.

Autrement dit, ce confinement magnétique notable permet d'augmenter le temps de vie des ions et des électrons qui restent piégés dans le miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt et le long des lignes de champ. Les taux de dissociation et d'ionisation des molécules dans le plasma sont donc ainsi augmentés avec des collisions électroniques du type :



La faible pression augmente l'énergie des électrons et diminue les recombinaisons.

Le carbone déposé est généralement un carbone de type graphitique avec une proportion minoritaire de

liaisons  $sp^3$  et majoritaire, par exemple, supérieure à 80 % de liaisons  $sp^2$ .

De manière surprenante, selon l'invention, il a pu être constaté que pour une pression non conforme à l'invention, c'est-à-dire pour une pression supérieure à  $10^{-4}$  mbar, il n'y a pratiquement pas de croissance de telles couches de carbone, mais, au contraire, l'apparition de grains de graphite ou de diamant de différentes dimensions avec parfois des morphologies de type choux-fleurs ou de amas de lave.

Des couches de fibres de carbone, ayant la structure décrite plus haut et sans catalyseur, n'ont jamais pu être obtenues par les procédés de l'art antérieur.

En outre et selon un avantage essentiel du procédé selon l'invention, les structures de couches tissées sont obtenues directement à partir d'un composé organique, sans qu'il soit besoin de recourir à un catalyseur, tel qu'un métal, par exemple, le nickel, le cobalt ou autre.

La structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré, selon l'invention, est telle que le champ magnétique est maximum ( $B_{max}$ ) à l'injection micro-ondes, puis le champ magnétique est minimum ( $B_{min}$ ) au centre de la chambre de dépôt, et enfin le champ magnétique remonte sur le substrat ( $B_{substrat}$ ).

En d'autres termes, on est en présence d'un miroir magnétique important, en amont, à l'injection et plus faible en aval, c'est-à-dire au niveau du substrat.

Avantageusement, selon l'invention, le rapport miroir en amont, à l'injection micro-ondes, défini par  $r_1 = B_{\max}/B_{\min}$  est supérieur à 4.

Un tel rapport miroir élevé permet de faire  
5 diffuser les particules ionisées (ions et électrons)  
vers le substrat, sous l'effet d'un gradient descendant.

Avantageusement, le rapport miroir, en aval, vers le substrat, défini par  $r_2 = B_{\text{substrat}}/B_{\min}$  est supérieur  
10 ou égal à 1,5, par exemple égal à environ 1,5.

De préférence, selon l'invention, le substrat est chauffé à une température de 500°C à 750°C, de préférence de 550 à 700°C, pour fournir l'énergie d'activation nécessaire à la croissance.

15 Le chauffage du substrat peut être réalisé par bombardement électronique ou par chauffage externe, les électrons sont ceux du plasma, attirés par le substrat.

Le substrat peut être choisi parmi une grande variété de matériaux, dont la température de  
20 déformation est supérieure à la température de fonctionnement, comme, par exemple, le verre ou le silicium.

Le substrat n'a pas besoin d'être conducteur. De toute façon, c'est la couche de carbone conductrice qui  
25 s'établira au potentiel appliqué.

Selon l'invention, la pression est maintenue, de préférence, inférieure ou égale à  $8.10^{-5}$  mbar, pour augmenter l'énergie des électrons et diminuer les recombinaisons.

Le gaz contenant du carbone peut contenir du carbone sous quelque forme que ce soit : toute molécule organique est acceptable.

Selon l'invention, le gaz contenant du carbone est, par exemple, le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et les mélanges, éventuellement additionnés d'hydrogène, en toute proportion.

Avantageusement, l'injection de la puissance micro-ondes a lieu à la fréquence de 2,45 GHz, pour une valeur de champ magnétique B, correspondant à la RCE, de l'ordre de 875 Gauss pour un gaz de type méthane.

Généralement, le substrat est polarisé positivement, par exemple, à de +20 volts à +100 volts, avec un flux d'électrons qui favorise la croissance sans catalyseur, conformément à l'invention, le plasma étant mis à la masse.

Une autre possibilité consiste à polariser, le plasma négativement, par exemple, à de -20 volts et -100 volts, le substrat étant mis à la masse.

L'invention a également trait à un dispositif de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique de couches de tissus de nanofibres de carbone sur un substrat exempt de catalyseur, ledit dispositif comprenant :

- une chambre de dépôt ;
- des moyens pour créer une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré dans ladite chambre de dépôt ;
- une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat ;

- des moyens d'injection d'une puissance micro-ondes dans ladite chambre de dépôt ;

- des moyens pour créer une pression inférieure à  $10^{-4}$  mbar d'un gaz contenant du carbone à l'intérieur  
5 de ladite chambre de dépôt.

Le dispositif selon l'invention peut comprendre, en outre, des moyens de chauffage du substrat, si le substrat n'est pas suffisamment chauffé par les électrons du plasma qui bombardent le substrat.

10 Le dispositif selon l'invention peut aussi comprendre, en outre, des moyens de création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat.

Comme on l'a déjà indiqué, le dispositif selon l'invention se distingue des dispositifs de l'art  
15 antérieur à plasma RCE [20] essentiellement par le fait qu'il n'y a pas de séparation entre la chambre de création du plasma, la diffusion, et la chambre de dépôt, puisque la zone de RCE est intégrée à la chambre de dépôt.

20 L'invention concerne, en outre, une couche, éventuellement sur un substrat, formée d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés comme dans une toile d'araignée, ladite couche étant, en outre, exempte de catalyseur.

25 Une telle structure de couche tissée n'a jamais pu être obtenue par les procédés de l'art antérieur et peut être préparée pour la première fois par le procédé de l'invention sans catalyseur, du fait de la mise en œuvre d'une source de plasma RCE particulière,  
30 confinante et à basse pression inférieure à  $10^{-4}$  mbar.

En d'autres termes, selon l'invention, on prépare des mono-architectures de fibres ou de tubes de carbone, qui peuvent être définies comme des tissus (« nanotissus »).

5        Contrairement aux nanotubes créés à partir de nanograins catalytiques, notamment de métaux, tels que nickel, cobalt, etc., on obtient, selon l'invention, sans mettre en œuvre aucun catalyseur et de manière surprenante, des réseaux de nanofibres de carbone  
10 interconnectés, comme dans une toile d'araignée.

La structure des couches selon l'invention est une structure fibreuse ordonnée et non pas aléatoire, et désordonnée, comme dans l'art antérieur, où les couches sont, en outre, polluées, contaminées par du  
15 catalyseur.

Par « exempté de catalyseur », on entend que les couches selon l'invention ne comprennent pas d'éléments pouvant être définis comme des catalyseurs, ces éléments étant essentiellement des métaux, comme le  
20 nickel, le cobalt, le fer, ou que ces éléments sont présents à l'état de trace ou d'impuretés habituelles.

De manière plus précise, les couches selon l'invention sont constituées de nanosegments de carbone liés entre eux par des liaisons fortes de carbone, ce  
25 qui constitue une morphologie différente des structures de nanotubes ou des nanofibres de carbone de l'art antérieur.

Selon l'invention, le carbone déposé est de type graphite avec une proportion minoritaire de liaisons  
30 sp<sup>3</sup> et une proportion majoritaire, par exemple supérieure à 80 % de liaisons sp<sup>2</sup>.

Par « nano-architecture » ou « nanotissu », on entend généralement que le tissu ou réseau des couches selon l'invention a une dimension moyenne de maille de une ou quelques dizaines de nm à une ou quelques  
5 centaines de nm, par exemple de 20 à 200 nm.

De préférence, la dimension moyenne de maille est de 100 nm.

De même, par nanotubes ou nanofibres, on entend généralement que le diamètre de fibre ou de tube est de  
10 un ou quelques nm à une ou quelques dizaines de nm, par exemple, de 1 à 100 nm, de préférence de 20 nm.

La taille des mailles des tissus de fibre de carbone augmente lorsqu'on diminue la pression du gaz, tel que le méthane, par exemple de  $8.10^{-5}$  à  $6.10^{-5}$  mbar.

15 L'épaisseur des couches selon l'invention est généralement un ou quelques nm à une ou quelques dizaines de nm, par exemple, de 1 à 100 nm.

L'invention concerne également une structure à plusieurs couches (structure multicouche) comprenant au  
20 moins deux couches de tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone selon l'invention, éventuellement sur un substrat.

Une telle structure pourra comprendre autant de couches qu'en exigera l'application, et aura une  
25 épaisseur généralement de une ou quelques dizaines de nm à une ou quelques centaines de nm, par exemple, de 2 à 200 nm.

Le substrat sur lequel se trouve la couche ou la structure multicouche décrite plus haut peut être  
30 choisi parmi tous les substrats, déjà mentionnés plus

haut, il pourra s'agir, par exemple, de verre, tel que du verre borosilicate ou de silicium.

On notera que par extension, les couches ou structures selon l'invention pourraient aussi être  
5 désignées par la dénomination de « tissus ».

Les couches selon l'invention formées d'un tissu ou réseau de nanofibres de carbone, outre leur structure spécifique possèdent un certain nombre de propriétés excellentes, qui les rendent  
10 particulièrement adéquates à un grand nombre d'applications.

Le tissu ou fibre de carbone selon l'invention est conducteur électrique et réfractaire, comme le graphite.

15 Ainsi, il possède une tenue en température qui est généralement supérieure à 700°C.

En outre, la résistance mécanique de ces couches est excellente et ces couches sont émettrices d'électrons par effet de champ, à un champ seuil de 10  
20 à 20 V/ $\mu\text{m}$ .

De plus, les couches sont inertes chimiquement à la température ambiante, comme le graphite.

Enfin, on peut réaliser pour la première fois, selon l'invention, des couches ou structures  
25 multicouches de grande surface, par exemple, de 0,25 m<sup>2</sup> à 1 m<sup>2</sup> et sans catalyseur.

Les propriétés décrites ci-dessus sont mises à profit dans les nombreuses applications possibles des couches et des structures multicouches selon  
30 l'invention formées d'un tissu ou réseau de nanofibres

ou nanotubes de carbone interconnectées, comme dans une toile d'araignée.

L'invention concerne ainsi un filtre, en particulier un filtre bactérien ou un filtre à virus  
5 comprenant au moins une desdites couches ou lesdites structures multicouches, éventuellement sur un substrat ou sur une grille.

En effet, la dimension moyenne des mailles des tissus de nanofibres de carbone selon l'invention  
10 correspondent aux meilleurs filtres bactériens connus. On se reportera, à ce propos, à l'ouvrage de G. LEYRAL, J. FIGARELLA et M. TERRET, Microbiologie appliquée, tome 2, Editions J. LANORE, p. 150 (liquides) et p. 174 (gaz).

15 En particulier, dans le cas des liquides, on peut réaliser des filtres permettant la filtration stérilisante de particules et de bactéries dont la taille est supérieure à 0,2  $\mu\text{m}$ , 0,2  $\mu\text{m}$  correspondant à la taille des plus petites bactéries.

20 Les filtres selon l'invention seront donc définis comme des filtres bactériens. Pour certaines couches, les filtres selon l'invention pourront permettre la filtration de virus.

Les couches ou structures multicouches selon  
25 l'invention peuvent, de manière avantageuse, présenter une surface importante. Cette propriété est particulièrement mise en profit dans le cadre de la filtration où l'on doit disposer de surfaces filtrantes de grande dimension.

30 Dans les filtres selon l'invention, la couche ou structure multicouche est étalée sur un grillage

rigide, par exemple métallique, à plus grandes mailles, par exemple de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , afin de permettre la filtration.

L'invention concerne également les nanogrilles  
5 accélératrices ou décélératrices d'électrons comprenant au moins une couche ou au moins une structure multicouche selon l'invention. On exploite, dans de telles nanogrilles, les propriétés conductrices et réfractaires des couches selon l'invention.

10 L'invention concerne, en outre, un écran plat, en particulier, un écran plat de grandes dimensions, qui comprend au moins une couche ou au moins une structure multicouche selon l'invention, éventuellement sur un substrat. On exploite ainsi le fait que ces couches ou  
15 structures sont émettrices d'électrons par effet de champ et peuvent ainsi avantageusement remplacer les micro-pointes métalliques actuellement utilisés dans les écrans plats.

Les applications, données ci-dessus, ne sont que  
20 quelques exemples des applications des couches et structures selon l'invention qui peuvent trouver leur application dans tous les domaines ou leurs propriétés, en particulier leur résistance mécanique peuvent être mises à profit.

25

#### Brève description des dessins

La figure 1 illustre une source à plasma à  
résonance cyclotron électronique à bobines  
30 rectangulaires pour la mise en œuvre du procédé selon

l'invention, le substrat étant avantageusement en défilement suivant une dimension.

La figure 2 montre le profil du champ magnétique axial de la source de plasma.

5 Les figures 3A et 3B sont des photographies au microscope électronique à balayage (MEB) de multicouches de tissus de nanofibres de carbone déposées sur un substrat en silicium, par le procédé selon l'invention. Une graduation représente 1  $\mu\text{m}$ .

10 Les figures 4A et 4B sont des photographies au microscope électronique à balayage (MEB) de multicouches de tissus de nanofibres de carbone déposées sur un substrat en verre borosilicate, par le procédé selon l'invention. Une graduation représente  
15 1  $\mu\text{m}$ .

La figure 5 est une photographie au microscope électronique en transmission (MET) d'une monocouche de nanofibres de carbone déposées sur un substrat en verre borosilicate par le procédé selon l'invention. Une  
20 graduation représente 100 nm.

De manière plus détaillée, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre, par exemple, avec le dispositif, tel que celui qui est décrit sur la figure 1.

25 Ce dispositif comprend essentiellement une chambre de dépôt (1), dans laquelle on trouve un substrat (2).

Ce substrat (2) peut être animé, par exemple, d'un déplacement rectiligne (3) de translation. Le substrat (2) peut être polarisé, négativement, positivement, ou  
30 mis à la masse.

De préférence, le substrat est polarisé positivement, généralement à de +20 à +100 volts, une telle polarisation positive permet de compléter la dissociation des molécules organiques sur le substrat.

5 Le substrat a généralement une forme plane et une taille de 0,25 m<sup>2</sup> à 1 m<sup>2</sup>, c'est là, on l'a vu, un des avantages de l'invention que de permettre le dépôt de couches de fibres de carbone sur des surfaces relativement grandes, par exemple, de la taille du  
10 substrat de 0,25 à 1 m<sup>2</sup>, et plus, ce qui est particulièrement intéressant pour la réalisation d'écrans plats de grande surface. Le substrat est, par exemple, en verre, comme un verre de type borosilicate, ou en silicium.

15 Le substrat sur lequel sont déposées les couches de fibre de carbone peut être, aussi, de préférence, réalisé en un matériau susceptible d'être dissout dans une opération suivant l'opération de dépôt, les couches de fibre de carbone, ainsi séparées du substrat  
20 initial, sont ensuite étalées sur un grillage rigide, par exemple, à plus grandes mailles, par exemple, en métal ou alliage, tel que le tungstène, ou l'acier inoxydable, dans le cas où le tissu en fibres de carbone doit être utilisé comme filtre bactérien.

25 La chambre ou enceinte de dépôt (1) reçoit la puissance générée par un ou plusieurs émetteurs micro-ondes (flèche 13), par l'intermédiaire d'un coupleur (4) qui répartit cette puissance dans la chambre ou enceinte de dépôt.

Cette injection de puissance micro-ondes dans l'enceinte produit l'ionisation d'un gaz sous faible pression contenant du carbone.

Selon l'invention, cette pression est une faible pression, à savoir, comme on l'a déjà indiqué plus haut, une pression inférieure à  $10^{-4}$  mbar, de préférence à  $8.10^{-5}$  mbar.

La faible pression à l'intérieur de l'enceinte ou chambre de dépôt est maintenue par l'intermédiaire d'un pompage, représenté par la flèche (5).

Le gaz contenant du carbone est, quant à lui, introduit en amont, dans le coupleur, par exemple par une canalisation (6) munie d'une vanne de régulation (7).

Le gaz est choisi, par exemple, parmi le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et leurs mélanges, éventuellement additionné d'hydrogène.

Le coupleur (4) comprend un guide d'injection micro-ondes (8) se terminant par un coude (9), faisant un angle de  $90^\circ$ , qui est connecté à la chambre ou enceinte de dépôt (1) perpendiculairement à celle-ci.

Une fenêtre d'étanchéité (10) aux micro-ondes, par exemple, en quartz, est disposée dans le guide d'onde entre le guide d'onde d'admission (11) et ledit coude à  $90^\circ$  (9).

Cette fenêtre d'étanchéité assure la séparation entre le guide d'admission, ou d'injection (11) dans laquelle se trouve de l'air à la pression atmosphérique et le coude, ainsi que l'enceinte ou chambre de dépôt qui sont sous vide, grâce au pompage.

Du fait de la configuration décrite ci-dessus, l'injection micro-ondes et la fenêtre d'étanchéité (10) sont situées à  $90^\circ$  de l'axe du dispositif, ce qui permet d'éviter que la fenêtre d'étanchéité ne soit recouverte par du carbone et assure un fonctionnement continu du dispositif.

Conformément à l'invention, la zone de résonance cyclotron électronique, représentée par la référence (12) figure 1, se trouve à l'intérieur même de la chambre ou enceinte de dépôt et fait face au substrat.

De ce fait, il n'y a pas, dans le dispositif de l'invention, de séparation entre la chambre de création du plasma (RCE), la diffusion et la chambre de dépôt, puisque, selon l'invention, la zone de RCE est intégrée à la chambre de dépôt.

Selon l'invention, la puissance micro-ondes est injectée dans une structure magnétique spécifique à miroir magnétique fortement déséquilibré et comprenant la zone de résonance cyclotron électronique (12), positionnée comme indiqué ci-dessus, à l'intérieur même de la chambre de dépôt (1), ce qui provoque une dissociation et/ou une ionisation des molécules composant le gaz contenant du carbone, en produisant des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat.

Le champ magnétique de résonance cyclotron électronique (RCE) peut être produit par des enroulements de conducteurs, tels que bobines ou solénoïdes de géométrie rectangulaire, carrée ou cylindrique ou par des aimants permanents.

Sur la figure 1, les bobines de champ magnétique sont des bobines de champ magnétique rectangulaires (14, 15, 16, 17) (?).

Les dimensions du dépôt dépendent principalement  
5 de la surface du champ magnétique de résonance cyclotron électronique (RCE) créé. Dans le cas des bobines de champ magnétique rectangulaires (14, 15, 16, 17), illustrées sur la figure 1, on peut, par exemple, obtenir une hauteur de plasma de 25 cm, qui peut être  
10 étendu à 1 mètre.

Selon l'invention, le champ magnétique créé présente un profil particulier, formant une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré. Ainsi, le profil du champ magnétique axial créé dans le  
15 dispositif de la figure 1 est-il représenté sur la figure 2 qui donne la valeur du champ magnétique axial B (en Tesla) en divers points situés sur l'axe de l'appareil de dépôt, en abscisse se trouve une échelle de longueur, chaque graduation, représentant 10 cm.

20 Sur cette figure, les ensembles de traits verticaux en haut du graphique représentent les positions des bobines de champ magnétique rectangulaires (14, 15, 16 et 17) respectivement alimentées par des courants de 370A, 370A, 900A et  
25 900A.

En effet, selon l'invention, c'est le profil du champ qui est important. Pour cela, on alimente les bobines avec des courants pour obtenir les champs adéquats. Par exemple, les bobines 14 et 15 sont  
30 alimentées avec 370 A pour donner un champ  $B = 600 \text{ G}$  ;

et les bobines 16 et 17 sont alimentées avec 900 A pour donner un champ  $B = 2\,700\text{ G}$ .

Dans ce cas, les rapports désirés donnés ci-dessus, à savoir  $r_1 > 4$  et  $r_2 \geq 1,5$  sont bien  
5 vérifiés.

Sur la courbe représentant le champ magnétique axial, on a indiqué les positions de la chambre de dépôt qui se situe entre les points A et B, la position du substrat (point C), ainsi que la position de la zone  
10 de résonance cyclotron électronique (RCE) représentée par la segment D. La flèche indique la direction de l'injection micro-ondes et de l'injection de gaz.

On constate que le champ magnétique est maximum et élevé à l'injection micro-ondes, où il a une valeur,  
15 par exemple, de  $2\,700\text{ G}$ , le champ magnétique présente un minimum, par exemple, de  $600\text{ G}$  au centre de la chambre de dépôt, puis le champ magnétique remonte sur le substrat.

On a donc un miroir magnétique important à  
20 l'injection et plus faible en aval.

Typiquement, le rapport miroir à l'injection  $r_1$  est supérieur à 4.

Ainsi, dans le cas du dispositif de la figure 1,  
 $r_1 = B_{\max}/B_{\min} = 2\,700\text{ G}/600\text{ G} = 4,5$ .

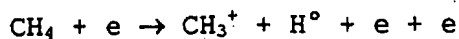
25 Ce rapport miroir  $r_1$  élevé permet de faire diffuser les particules ionisées, ions et électrons, vers le substrat, sous l'effet d'un gradient descendant.

Typiquement, le rapport miroir  $r_2$  en aval, vers le  
30 substrat, est au minimum de 1,5.

Ainsi, dans le cas du dispositif de la figure 1,  
 $r_2 = B_{\text{substrat}}/B_{\text{min}} = 900 \text{ G}/600 \text{ G} = 1,5$ .

Comme on l'a déjà indiqué plus haut, le confinement magnétique notable, selon l'invention, permet d'augmenter le temps de vie des ions et des électrons qui restent piégés dans le miroir magnétique au centre de la chambre de dépôt et le long des lignes de champ.

Les taux de dissociation et d'ionisation des molécules dans le plasma sont donc ainsi augmentés avec des collisions électroniques du type :



L'invention va maintenant être décrite, en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

### Exemples

On effectue, selon l'invention, sur différents substrats et sans catalyseur, le dépôt de nanotissus de fibres ou tubes de carbone. Le dispositif mis en œuvre est sensiblement analogue à celui de la figure 1.

### Exemple 1

Dans cet exemple, le gaz utilisé est du méthane et le substrat est du silicium chauffé à 640°C.

5 La pression à l'intérieur de la chambre ou enceinte de dépôt est de  $6.10^{-5}$  mbar.

On obtient ainsi des multicouches d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone d'un diamètre de fibre d'environ 20 nm interconnectés comme  
10 dans une toile d'araignée dont la dimension moyenne de maille est inférieure à 200 nm.

Les figures 3A et 3B sont les photographies de telles multicouches, observées au microscope électronique à balayage (MEB).

15 On a également arraché une couche (monocouche) du dépôt multicouches et on l'a étalée sur la grille d'un microscope électronique en transmission (MET) : une telle manipulation met en évidence la solidité des couches obtenues par le procédé de l'invention. La  
20 photographie de la monocouche, observée au MET, est présentée sur la figure 5.

### Exemple 2

25 Dans cet exemple, le gaz utilisé est du méthane et le substrat est du verre borosilicate chauffé à 680°C.

La pression à l'intérieur de la chambre ou enceinte de dépôt est de  $8.10^{-5}$  mbar.

On obtient ainsi, de la même manière que dans  
30 l'exemple 1, des multicouches d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés comme

dans une toile d'araignée, d'un diamètre de fibre d'environ 20 nm, dont la dimension moyenne de maille est voisine ou inférieure à 100 nm.

Les figures 4A et 4B sont les photographies de  
5 telles multicouches, observées au microscope électronique à balayage (MEB).

Outre ces analyses par MEB et éventuellement MET, d'autres analyses ont également été effectuées. Les résultats de l'ensemble des analyses effectuées sur les  
10 multicouches et monocouches des exemples 1 et 2 sont les suivantes :

- composition : carbone (quelques % d'hydrogène ont été identifiés) (déterminée par E. R. D. A. = Elastic Recoil Detection Analysis) ;

- 15 - MET : clichés de diffraction : distance  $d(hkl)$  observée est de 3.47 Å, qui correspond plus à une structure de type nanotubes ( $d = 3.44$  Å), qu'à des cristaux de graphite plans ( $d = 3.35$  Å).

Il est à noter que les nanotubes sont des  
20 feuillets enroulés et concentriques avec des cycles hexagonaux de carbone, comme dans le graphite (dont les feuillets restent plans).

- MEB : multicouches du nanotissu avec un diamètre de fibre d'environ 20 nm (voir les figures 3A, 3B, 4A,  
25 4B) ;

- XPS (Spectrophotométrie X) : environ 80 % de liaison  $sp^2$  (graphitique plan ou enroulé) ;

- matériau bon conducteur électrique comme le graphite ;

- 30 - analyse aux RX : structure graphitique ;

- spectroscopie Raman (méthode optique avec laser) : structure graphitique ;
  - tenue en température : supérieure à 700°C ;
  - inertie chimique à la température ambiante :
- 5 comme le graphite.

Tableau I  
Exemples de dépôts de couches de carbone

	Dispositif	Réf.	Procédé	Tempér. Substrat (°C)	Pression (mbar)	% gaz	Champ Seuil Emission (V/μm)	Polaris. Substrat (V)
D I A M A N T	filament chaud	[1]	CVD (ou « Chemical Vapour Deposition »)	800 à 1 000	30 à 50	1 % CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	20	
	micro-ondes	[2]	CVD	800		1 % CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	22 à 50	
	micro-ondes	[3]	CVD	650 à 1 100	20 à 100	0,5 à 3 % CH <sub>4</sub>		0 à -300
	RCE	[4]	CVD	300 à 500	2 x 10 <sup>-2</sup> à 2	CH <sub>3</sub> OH ou 0,5 % CH <sub>4</sub>		+ 30
	RF (ou radio-fréquence)	[5]	CVD	700 à 1 200	20 à 30	0,2 à 1 % CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>		
D L C « D i a m o n d L i k e C a r b o n »	arc	[6]	ions C <sup>+</sup>	20	P↓	sans	10	0 à -350
	RF	[7]	PECVD	20	10 <sup>-3</sup> à 3 x 10	CH <sub>4</sub> ou 10 % CH <sub>4</sub> avec He	5 à 20	-100
	source d'ions	[8]	pulvérisation de carbone par ions CO <sup>+</sup>	20			17	
	laser	[9]	ablation → plasma de carbone	20			10	
	RCE	[10]	CVD	20 à 100	10 <sup>-3</sup> à 10 <sup>-2</sup>	20 % à 100 % CH <sub>4</sub>		-50 à -500
G R A P H I T E	RCE	[11]	CVD	400 à 600	6 x 10 <sup>-4</sup>	CH <sub>4</sub> 10-50 % H <sub>2</sub>	10 à 30	+100
	micro-ondes	[12]	CVD	800	40	1 % CH <sub>4</sub> 99 % H <sub>2</sub>	5	
	suie	[13]	collage suie	20			20	
	décharge électrique	[14]	CVD nanotubes	900		CH <sub>4</sub>		

REFERENCES

- 5 [1] « Field Emission From P-Type Polycrystalline Diamond Films » de D. Hong et M. Aslam (Revue « Le Vide, les Couches Minces », Supplément au N° 271, Mars-avril 1994, pages 96 à 99)
- 10 [2] « Defect-Enhanced Electron Field Emission From Chemical Vapor Deposited Diamond » de W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin et L. Seibles (Journal Applied Physics, 78(4), 15 août 1995, pages 270 et suivantes)
- 15 [3] « High-Sensitivity Absorption Spectroscopy On A Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition Diamond Growth Facility » de C.J. Erickson, W.B. Jameson, J. Watts-Cain, K.L. Menningen, M.A. Childs, L.W. Anderson et J.E. Lawler (Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996), pages 761-764)
- 20 [4] « Fabrication of Diamond Films at Low Pressure and Low-Temperature by Magneto-Active Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition » de Takuya Yara, Motokazu Yuasa, Manabu Shimizu, Hiroshi Makita, Akimitsu Hatta, Jun-Ichi Suzuki, Toshimichi Ito et Akio Hiraki (pn. J. Appl. Phys., Vol. 33 (1994), pages 4404-4408, art 1, No. 7B, Juillet 1994)
- 25 [5] « Chemical Vapour Deposition Of Diamond in RF Glow Discharge » de Seiichiro Matsumoto (Journal of Materials Science Letters 4 (1985), pages 600-602)
- 30 [6] « Field Emission From Tetrahedral Amorphous Carbon » de B.S. Satyanarayana, A. Hart, W.I.

- Milne et J. Robertson (Appl. Phys. Lett. 71 (10), 8 septembre 1997, pages 1 à 3)
- [7] "Nitrogen Containing Hydrogenated Amorphous Carbon For Thin-Film Field Emission Cathodes » de Gehan A. J. Amaratunga et S.R.P. Silva (Appl. Phys. Lett. 68 (18), 29 avril 1996, pages 2529 à 2531)
- [8] « Electron Field Emission From Amorphous Carbon-Cesium Alloys » de S.P. Bozeman, S.M. Camphausen, J.J. Cuomo, S.I. Kim, Y.O. Ahn et Young Ko (J. Vac. Sci. Technol. A 15(3), mai/juin 1997, pages 1729 à 1732)
- [9] « Electron Field Emission From Amorphous Tetrahedrally Bonded Carbon Films » de A.A. Talin, T.E. Felter, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan et M.P. Siegal (J. Vac. Sci. Technol. A 14(3), mai/juin 1996, pages 1719 à 1722)
- [10] « High Quality Diamond Like Carbon Thin Film Fabricated by ECR Plasma CVD » de K. Kuramoto, Y. Domoto, H. Hirano, S. Kiyama et S. Tsuda (Applied Surface Science 113/114 (1997), pages 227-230)
- [11] « ECR Plasma Ion Source For Material Depositions » de M. Delaunay et E. Touchais (Rev. Of Sci. Instrum. Février 1998, n° A97622)
- [12] « Field Electron Emission From Highly Graphitic Diamond Film With Ball-Like Surface Morphologies » de Li Yunjun, He Jintian, Yao Ning et Zhang Binglin (Technical Digest of IVMC'97, Kyongju, Corée, 1997)
- [13] « Flat Panel Displays Based Upon Low-Voltage Carbon Field Emitters » de A.Y. Tcherepanov, A.G. Chakhovskoi et V.V. Sharov (« Le Vide, les Couches Minces », supplément au N° 271, mars-avril 1994).

- [14] « La télévision du futur se met à plat » de Jean-Michel Le Corfec (« Sciences et avenir », avril 1998, page 87).
- 5 [15] « Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes » de W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang (Science, vol. 274, 6 Décembre 1996, pages 1 701 à 1 703).
- 10 [16] « Growth of Highly oriented Carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapour deposition », de Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal, P. N. Provencio (Applied Physics Letters, vol. 73, numéro 26, 28 décembre 1998, pages 3 845 à 3 847).
- 15 [17] « Electron Field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma », de O. M. Küttel, O. Groening, Ch. Emmenegger, L. Schlapbach (Applied Physics Letters, vol. 73, numéro 15, 12 octobre 1998, pages 2 113 à 2 115).
- 20 [18] « High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh-Pt mixed catalysts », de Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, K. Mitsushima, A. Kabuya, Y. Nishina (Chemical Physics Letters 294 (1998), pages 593 - 598).
- 25 [19] « Helical microtubes of graphitic carbon » de S. Iijima (Nature, vol. 354, 7 novembre 1991) pages 56 à 58).
- 30 [20] « Electron cyclotron resonance plasma in source for material depositions » de M. Delaunay et E. Touchais (Review of Scientific Instruments, vol. 69, numéro 6, Juin 1998, pages 2 320 à 2 324).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique d'un tissu de nanofibres ou  
5 nanotubes de carbone, sur un substrat exempt de catalyseur, par injection d'une puissance micro-ondes dans une chambre de dépôt comprenant une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré, et au moins une zone de résonance cyclotron  
10 électronique à l'intérieur même de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat, moyennant quoi on provoque, sous une pression inférieure à  $10^{-4}$  mbar, l'ionisation et/ou la dissociation d'un gaz contenant du carbone dans ledit miroir magnétique au centre de la  
15 chambre de dépôt, en produisant ainsi des espèces qui vont se déposer sur ledit substrat qui est chauffé.

2. Procédé selon la revendication 1, comprenant les étapes suivantes :

- chauffage du substrat ;
- 20 - établissement d'une pression inférieure ou égale à  $10^{-4}$  mbar, de gaz contenant du carbone ;
- injection de la puissance micro-ondes, et création du plasma à partir dudit gaz contenant du carbone, pour une valeur du champ magnétique  
25 correspondant à la résonance cyclotron électronique ;
- création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat ;
- dissociation et/ou ionisation des molécules dans ledit miroir magnétique au centre de la chambre de  
30 dépôt ;

- dépôt des espèces formées sur ledit substrat pour obtenir un tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel  
5 les étapes sont réalisées simultanément.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le carbone déposé est de type graphite avec une proportion minoritaire de liaisons sp<sup>3</sup> et une proportion majoritaire de liaisons  
10 sp<sup>2</sup>.

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite structure du miroir magnétique est telle que le champ magnétique est maximum ( $B_{\max}$ ) à l'injection micro-ondes, puis le champ magnétique est minimum ( $B_{\min}$ )  
15 au centre de la chambre de dépôt et enfin le champ magnétique remonte sur le substrat ( $B_{\text{substrat}}$ ).

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport miroir en amont à l'injection micro-ondes, défini par  $r_1 = B_{\max} \text{ (en Gauss)} / B_{\min} \text{ (en Gauss)}$  est  
20 supérieur à 4.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le rapport miroir, en aval, vers le substrat, défini par  $r_2 = B_{\text{substrat}} \text{ (en Gauss)} / B_{\min}$  est supérieur ou égal à 1,5.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le substrat est chauffé à une température de 500 à 750°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la pression est  
30 inférieure ou égale à  $8.10^{-5}$  mbar.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ledit gaz contenant du carbone est choisi parmi le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, et leurs mélanges, éventuellement additionné d'hydrogène.

11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le chauffage du substrat est réalisé par bombardement électronique ou par chauffage externe.

12. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'injection de la puissance micro-onde a lieu à la fréquence de 2,45 GHz.

13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le substrat est polarisé positivement, par exemple, à de +20 volts +100 volts, et le plasma est mis à la masse.

14. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le plasma est polarisé négativement, par exemple, à de -20 volts à -100 volts et le substrat est mis à la masse.

15. Dispositif de dépôt par plasma à la résonance cyclotron électronique (RCE) de couches de tissus de nanofibres de carbone sur un substrat exempt de catalyseur, ledit dispositif comprenant :

- une chambre de dépôt ;
- des moyens pour créer une structure magnétique à miroir magnétique fortement déséquilibré dans ladite chambre de dépôt ;
- une zone de résonance cyclotron électronique à l'intérieur de ladite chambre de dépôt et faisant face audit substrat ;

- des moyens d'injection d'une puissance micro-ondes dans ladite chambre de dépôt ;

- des moyens pour créer une pression inférieure à  $10^{-4}$  mbar d'un gaz contenant du carbone à l'intérieur de ladite chambre de dépôt.

16. Dispositif selon la revendication 15, comprenant, en outre, des moyens de chauffage du substrat.

17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 15 et 16 comprenant, en outre, des moyens de création d'une différence de potentiel entre le plasma et le substrat.

18. Couche, éventuellement sur un substrat, formée d'un tissu ou réseau de nanofibres ou nanotubes de carbone interconnectés comme dans une toile d'araignée, ladite couche étant exempte de catalyseur.

19. Couche selon la revendication 18, dans laquelle le carbone est de type graphite avec une proportion minoritaire de liaisons  $sp^3$  et une proportion majoritaire de liaisons  $sp^2$ .

20. Couche selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, dans laquelle le tissu ou réseau a une dimension moyenne de maille de une ou quelques dizaines de nm à une ou quelques centaines de nm, par exemple de 20 à 200 nm.

21. Couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans laquelle le diamètre moyen des nanofibres ou des nanotubes est de un ou quelques nm à une ou quelques dizaines de nm, par exemple, de 1 à 100 nm.

22. Structure à plusieurs couches - ou structure multicouche - comprenant au moins deux couches de tissu de nanofibres ou nanotubes de carbone selon l'une quelconque des revendications 18 à 21.

5        23. Filtre comprenant au moins une couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 21 ou au moins une structure multicouche selon la revendication 22, éventuellement sur un substrat.

10       24. Filtre selon la revendication 23, dans lequel ladite couche ou structure multicouche est étalée sur un grillage rigide à plus grandes mailles.

15       25. Nanogrille accélératrice ou décélératrice d'électrons comprenant au moins une couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, ou au moins une structure multicouche selon la revendication 22.

20       26. Ecran plat, en particulier de grandes dimensions, comprenant une couche selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, ou au moins une structure multicouche selon la revendication 22, éventuellement sur un substrat.

1/4

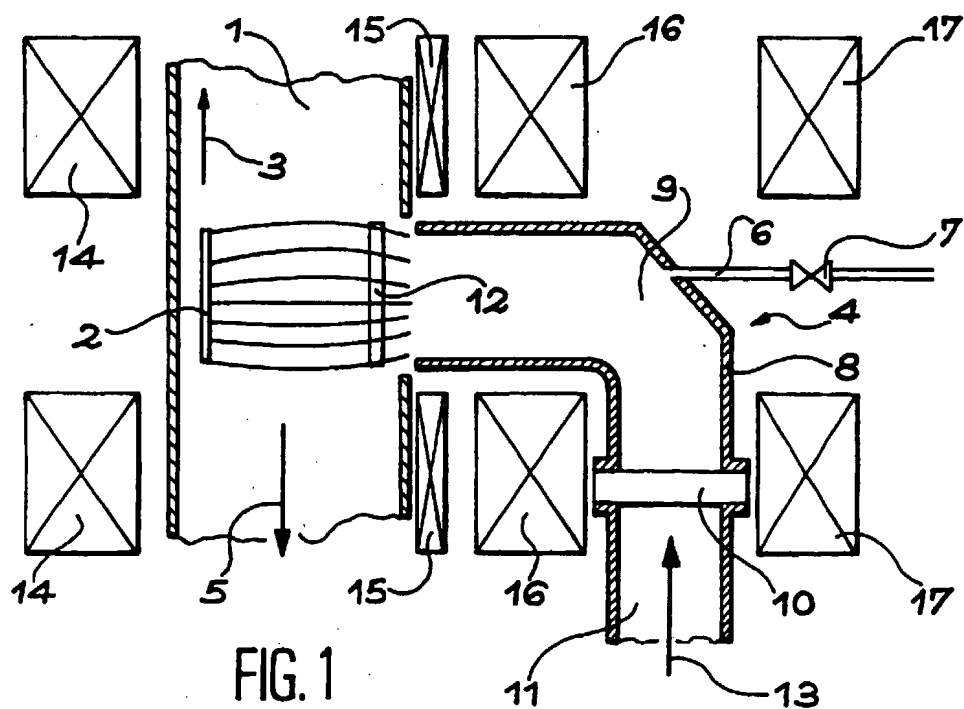


FIG. 1

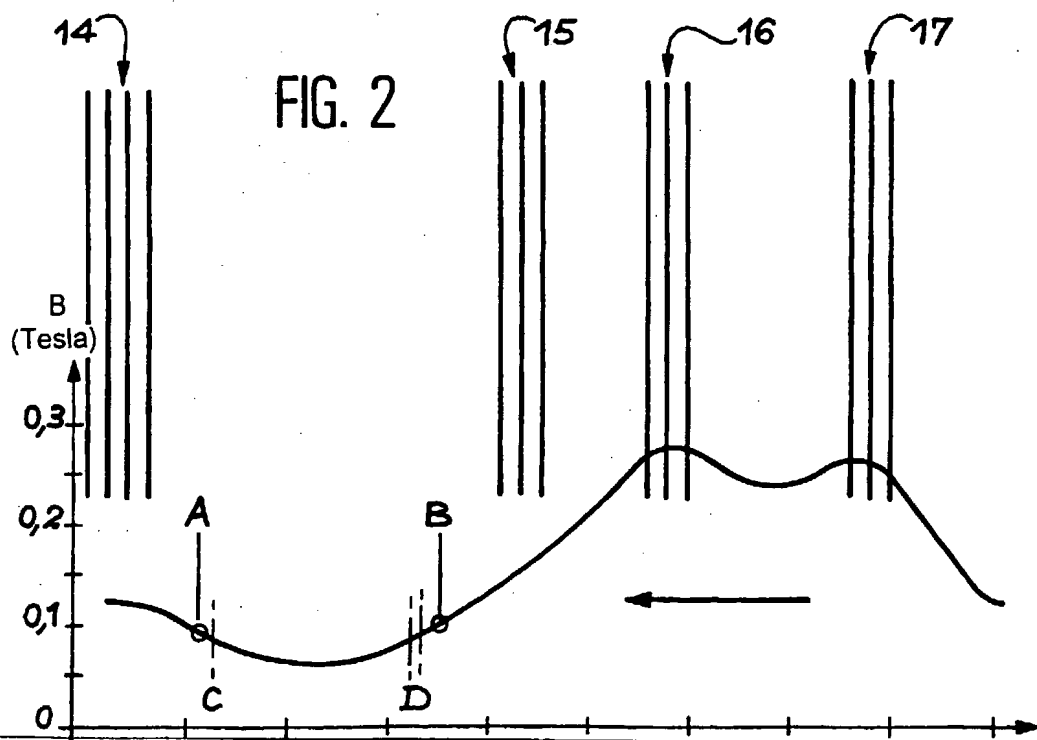


FIG. 2

2/4

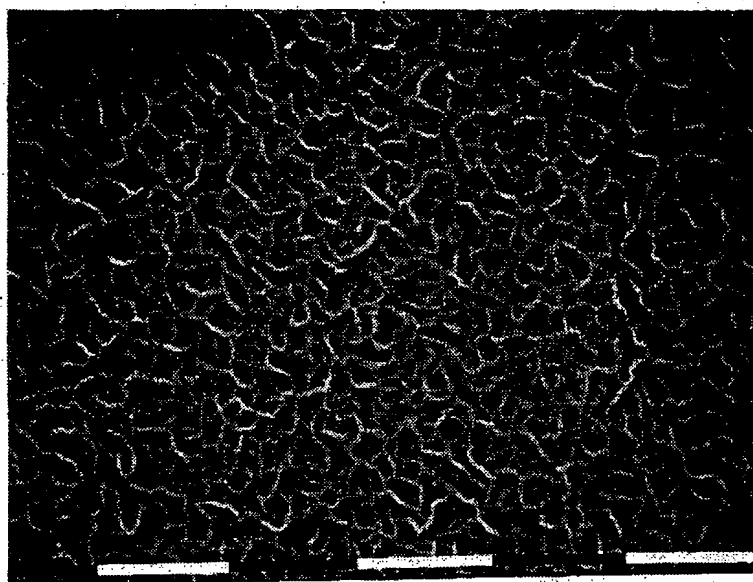


FIG. 3A

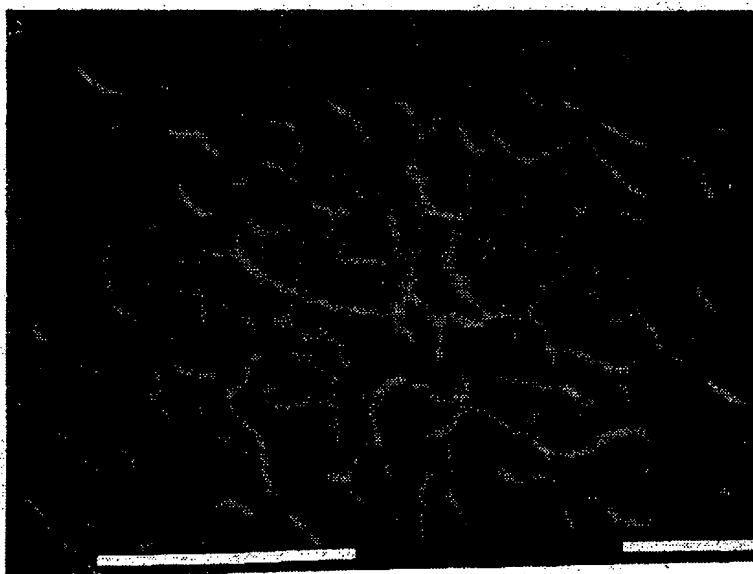


FIG. 3B

3/4

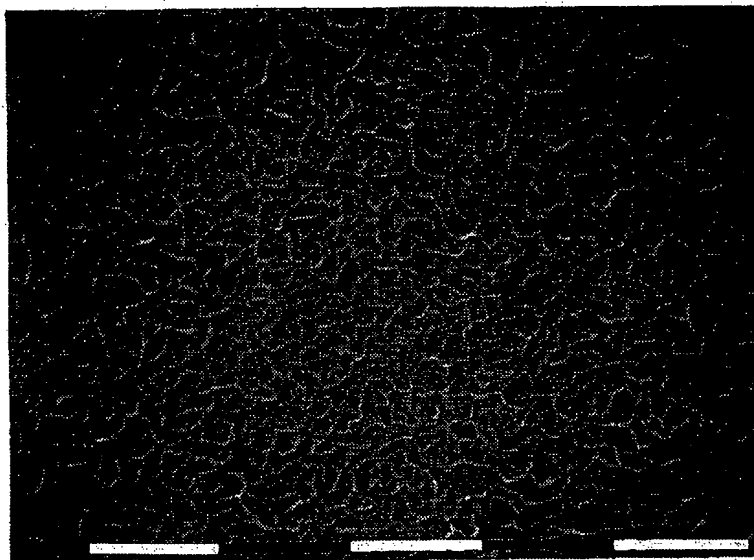


FIG. 4A



FIG. 4B

4/4



100 nm

FIG. 5